



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 35 575 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 35 575.3
㉑ Anmeldetag: 22. 10. 92
㉒ Offenlegungstag: 28. 4. 94

㉓ Int. Cl. 5:
B 23 K 35/363
B 23 K 35/36
B 23 K 35/26
B 23 K 35/38
H 05 K 3/34
// C08L 57/02,23/02

DE 42 35 575 A 1

㉔ Anmelder:
Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Koch, Jürgen, Dipl.-Ing. Dr., 6052 Mühlheim, DE;
Starz, Karl-Anton, Dipl.-Chem. Dr., 6458 Rodenbach,
DE; Schäfer, Gertrud, 6451 Hammersbach, DE;
Kühnhold, Heike, 6456 Langenselbold, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ Weichlotpaste zum Lötten von elektronischen Schaltungen

㉗ Eine Weichlotpaste zum Lötten von elektronischen Bauteilen unter einer Schutzgasatmosphäre, insbesondere Stickstoff mit niedrigen Restsauerstoffgehalten, enthält als organisches Harz des Bindemittel-Flußmittelgemisches ein synthetisches Kohlenwasserstoffharz, das eine Säurezahl kleiner 50 mg KOH/g besitzt.
Die Rückstände nach dem Lötprozeß müssen nicht mehr mit FCKW abgewaschen werden, da sie nicht korrosiv sind.

DE 42 35 575 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 94 408 017/104

6/42

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Weichlotpaste zum Löten von elektronischen Bauteilen und Schaltungen unter Schutzgas, insbesondere unter Stickstoff mit niedrigem Restsauerstoffgehalt, bestehend aus einem Weichlotpulver, einem organischen Harz, einem Flußmittel und Lösungsmittel.

Weichlotpasten, bestehend aus Weichlotpulvern, Harzen, Flußmitteln und Lösungsmitteln, werden in zunehmendem Maße für Lötprozesse eingesetzt.

Die Flußmittel in diesen Weichlotpasten, die in der Elektronikindustrie zum Verbinden von elektronischen Bauelementen eingesetzt werden, haben die Aufgabe, durch Auflösung der störenden Oxidschichten des Lotpulvers, der Substrate und der Bauteile, für eine gute Benetzung beim Lötprozeß zu sorgen.

Da Lotpasten in der automatischen Fertigung von elektronischen Schaltungen überwiegend im Sieb- und Schablonendruck verarbeitet werden, können sie zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften zusätzlich Tenside, Additive und Thixotropiermittel enthalten.

Übliche Weichlotpasten sind homogene Mischungen aus einer Weichlotlegierung in Pulverform, die in einem flüssigen Medium, das aus einem Harz, Flußmitteln, Lösungsmitteln und Löthilfsstoffen besteht, dispergiert ist.

Als Harze, die die Klebrigkeit (wichtig für die Bestückung), Verarbeitbarkeit und Konsistenz der Lotpasten bestimmen, werden üblicherweise Polymere verwendet.

Zu den Polymeren gehören:

Natürliche Harze, wie Kolophonium und Kolophoniumderivate (Veresterungsprodukte von Kolophonium), Cellulosederivate, und Kunstharze auf der Basis von Reaktionsprodukten von gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren mit Alkoholen.

Die Weichlotpasten enthalten überwiegend halogenhaltige Flußmittel und Aktivatoren, die während des Lötprozesses Halogen abspalten und somit aus arbeitsphysiologischer Sicht bedenklich sind. Zudem sind in den Rückständen nach dem Lötprozeß große Mengen ionischer Verunreinigungen enthalten, die bei feuchter Lagerung der gelöteten Teile Korrosion hervorrufen und somit mit Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) abgewaschen werden müssen, deren Umweltproblematik bekannt ist.

Flußmittel auf Kolophoniumbasis, die zur Verbesserung der Flußmittelwirkung des Harzes zusätzlich mit aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Mono- oder Di- Carbonsäuren aktiviert sein können, sind beispielsweise in der DE-PS 29 21 827, der EP-PS 0 215 773, der DD-PS 2 27 634 und in der US-PS 5,004,509 beschrieben.

Neben den Vorteilen, wie gute Flußmittelwirkung der Abietinsäureisomeren im natürlichen Baumharz und der hohen Klebrigkeit, haben Lotpasten mit Kolophonium jedoch auch entscheidende Nachteile.

Kolophonium ist ein Naturprodukt und unterliegt daher beträchtlichen Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung, wodurch eine gleichbleibende Qualität und Reinheit des Harzes nicht gewährleistet ist. Die hohe Säurezahl des Kolophoniumharzes ($SZ > 160$) bedingt generell, unabhängig von einer eventuellen zusätzlichen Aktivierung, hohe ionische Verunreinigungen durch die Flußmittelrückstände. Die gelbliche Eigenfarbe der Kolophoniumharze stört außerdem die optische Inspektion der ungewaschenen Leiterplatten und ist aus kosmetischen Gesichtspunkten nicht akzeptabel. Weiterhin können Kolophoniumrückstände, wenn sie auf der Lötstelle verbleiben, mit Luftsauerstoff reagieren und verspröden. Dieser Alterungseffekt führt zu unerwünschten Korrosionserscheinungen auf der Leiterplatte. Kolophoniumharze sind wenig hitzebeständig. Bei höheren Löttemperaturen kann es daher zur Bildung von Zersetzungsprodukten kommen, die eine vollkommene Isolation der Rückstände vor Feuchtigkeit nicht mehr gewährleisten und damit Korrosion verursachen können.

Die GB-PS 2,198,676 beschreibt eine kolophoniumfreie Lotpaste, die minimale oder keine Rückstände nach dem Lötprozeß zeigt. Aufgrund der Zusammensetzung des Binde-Flußmittelsystems besitzen diese Pasten jedoch nicht die für den Siebdruck und das Bestücken mit Bauteilen erforderliche Klebrigkeit.

In der DE-OS 27 25 701 wird eine kolophoniumfreie Lotpaste erwähnt, deren Flußmittel im wesentlichen aus dem Carbonsäureester eines Polyhydroxyalkohols besteht. Diese Substanzen haben jedoch den Nachteil, daß ihre Herstellung schwierig und teuer ist und zudem bei höherer Temperatur und unter dem Einfluß von Feuchtigkeit eine Zersetzung (Verseifung eines Esters) in Alkohol und Säure eintritt, die dann Korrosion hervorrufen kann.

In neuerer Zeit ist durch die US 4,919,729 eine Lotpaste für den Einsatz in einer reduzierenden Atmosphäre bekannt geworden. Diese Paste besteht aus einer homogenen Suspension von Lotpulver in einem höhersiedenden Alkohol. Die Flußmittelwirkung wird hierbei durch das reduzierend wirkende Gas (Wasserstoff oder Kohlenmonoxid) hervorgerufen. Dieses Verfahren hat jedoch zwei gravierende Nachteile. Zum einen tritt durch das Fehlen von Thixotropiermitteln und Harzsubstanzen sehr schnell eine Separierung von Lotpulver und Bindemittel ein. Außerdem beginnt die Reduktion der Metalloxide durch Wasserstoff und Kohlenmonoxid erst merklich ab 300°C , so daß die in der Elektronik üblichen Lotlegierungen mit einem Schmelzpunkt von ca. 180°C (Sn63Pb und Sn62Pb36Ag2) nicht eingesetzt werden können.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Weichlotpaste zum Löten elektrischer Bauteile und Schaltungen unter Schutzgas, insbesondere unter Stickstoff mit niedrigen Restsauerstoffgehalten, zu entwickeln, bestehend aus einem Weichlotpulver, einem organischen Harz, einem Flußmittel und einem Lösungsmittel, die kolophoniumfrei ist, und deren Rückstände nach dem Löten keine Korrosion verursachen und daher nicht mehr abgewaschen werden müssen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das organische Harz ein synthetisches Kohlenwasserstoffharz mit einer Säurezahl kleiner 50 mg KOH/g ist und einen Erweichungspunkt von 50°C bis 150°C aufweist. Vorzugsweise verwendet man ein gesättigtes aliphatisches Kohlenwasserstoffharz.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß Weichlotpasten für Schutzgaslötprozesse, bestehend aus feinkörnigem Weichlotpulver und den erfindungsgemäßen Kohlenwasserstoffharzen, die zusätzlich noch geringe Men-

gen von Flußmitteln, rheologischen Additiven und Lösungsmitteln enthalten können, hinsichtlich der ionischen Verunreinigungen der Lötückstände und des Oberflächenwiderstandes (Isolationswiderstand nach DIN 32513) deutlich bessere Ergebnisse als die herkömmlichen Lotpasten auf Kolophoniumbasis ergaben.

Synthetische aliphatische Kohlenwasserstoffharze, insbesondere vollständig gesättigte acyclische aliphatische Kohlenwasserstoffharze mit einer Säurezahl kleiner 50 mg KOH/g Harz, vorzugsweise einer Säurezahl von annähernd 0, zeichnen sich gegenüber den konventionellen Harzen als Bindemittel in Lotpasten durch mehrere positive Eigenschaften aus.

Synthetische aliphatische Kohlenwasserstoffharze sind transparent und besitzen keine oder nur eine geringe Eigenfarbe, wodurch eine optische Inspektion der ungewaschenen Leiterplatten nicht beeinträchtigt wird.

Durch die vollständige Absättigung aller reaktiver Gruppen sind gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffharze besonders stabil gegenüber Oxidationsvorgängen durch Luftsauerstoff und Polymerisations- und/oder Zersetzungsreaktionen bei den hohen Temperaturen des Lötprozesses. Alterungserscheinungen, die zum Verspröden und Abplatzen der Flußmittelrückstände führen, sowie eine Korrosion der Lötstellen durch ionogene Zersetzungsprodukte der Harze werden somit ausgeschlossen.

Die geringe Säurezahl und die hydrophobe, unpolare Oberfläche der aliphatischen Kohlenwasserstoffharze, die die Flußmittelrückstände auf der Lötstelle einschließen, verhindert die Anlagerung und das Eindiffundieren von Wasser während der Lagerung und dem Betrieb von elektronischen Schaltungen bei höheren Luftfeuchtigkeiten. Somit werden weniger ionische Verunreinigungen, die infolge ihrer elektrolytischen Dissoziation Korrosion hervorrufen können, aus den Lötückständen freigesetzt.

Da die synthetischen Kohlenwasserstoffharze aus wohldefinierten Ausgangsverbindungen hergestellt werden, können diese gegenüber den natürlich gewonnenen Harzen (Kolophonium) in einer gleichbleibenden Qualität und Reinheit als Bindemittel in Lotpasten eingesetzt werden.

Als zusätzliche Aktivatoren sind zur Verbesserung der Flußmittelwirkung gesättigte und/oder ungesättigte organische Mono-, Di- und Polycarbonsäuren, insbesondere gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren mit einer Kohlenstoffzahl von 4 bis 10, beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure und Korksäure, die während des Lötprozesses frei von ionogenen Zersetzungsprodukten verdampfen, einsetzbar.

Durch die Verhinderung der Reoxidation des Lotpulvers während des Lötprozesses unter einer Schutzgasatmosphäre kann die Aktivatorkonzentration gegenüber handelsüblichen Lotpasten sehr gering gehalten werden, was naturgemäß zu einer Verringerung der Umweltbelastung durch die beim Löten entstehenden Zersetzungsprodukte führt.

Weiterhin ist sichergestellt, daß die Lötückstände in feuchter Atmosphäre nicht nachträglich zu Korrosion der Lötstelle führen. Auf eine Reinigung der elektronischen Schaltungen mit umweltschädlichen FCKW kann somit verzichtet werden.

Als besonders geeignete Harze in Weichlotpasten für Schutzgaslötprozesse haben sich die synthetischen Kohlenwasserstoffharze Arkon P70, Arkon P100 der Firma Arakawa Chemical Industries, Ltd., sowie die Harze Escorez 1304 und Escorez 1310 der Esso Chemie GmbH erwiesen.

Als Lösungsmittel im Rahmen der erfindungsgemäßen Weichlotpaste für Schutzgaslötprozesse werden mit Vorteil hochsiedende, nicht hygroskopische Alkohole und Ester, insbesondere Alkanole mit 13—20 Kohlenstoffatomen, oder Glykole und Glykolether, wie beispielsweise Dibutyldiglykol eingesetzt.

Netzmittel und Thixotropiermittel sind als Additive in Lotpasten allgemein bekannt.

Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen die erfindungsgemäßen Weichlotpasten näher erläutern:

1. Es wird ein Harz-Flußmittelsystem für eine Schutzgaslotpaste gemäß folgender Rezeptur hergestellt:

Kohlenwasserstoffharz (Arkon P100)	41,00 Teile
Isohexadecylalkohol	46,50 Teile
Adipinsäure	3,75 Teile
Korksäure	3,75 Teile
Thixotropiermittel	5,00 Teile
	<u>100,00 Teile</u>

100 g dieses Harz-Flußmittelgemisches werden mit 900 g Lotpulver (Legierung Sn63Pb, Korngröße 20—40 µm) zu einer Lotpaste vermengt. Diese Lotpaste wird in einer Stickstoffatmosphäre mit einem sehr geringen Restsauerstoffgehalt auf einer kupferbeschichteten Keramik aufgeschmolzen. Die Lotpaste zeigt eine sehr gute Benetzung und ergibt ohne Reinigung bei einer Messung in einem Ionographen (alpha metals 500 sp) ein NaCl-äquivalent von 1,3 µg NaCl/cm². Sie erfüllt somit die Bestimmungen der MIL-P-28809, die einen Wert von höchstens 1,3 µg/cm² vorschreibt.

Der Oberflächenwiderstand dieser Lotpaste liegt bei Messung nach der DIN 32513 bei größer 10¹¹ Ohm. Die Verarbeitbarkeit, Lagerstabilität und Viskositätsstabilität entspricht den herkömmlichen Lotpasten auf Kolophoniumbasis.

2. Es wird ein Harz-Flußmittelgemisch folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Kohlenwasserstoffharz (Escorez 1304)	39,50 Teile
	Adipinsäure	3,00 Teile
	Maleinsäure	1,00 Teile
	Ethylcellulose	4,50 Teile
5	Tripropylenglykol	48,00 Teile
		<u>100,00 Teile</u>

Aus 90 g dieses Harz-Flußmittelgemisches und 910 g Lotpulver (Legierung Sn62Pb36Ag2, 40—80 µm) wird eine Schutzgaslotpaste durch inniges Vermischen hergestellt.

Diese Paste wird im Schablonendruck auf ein Substrat aufgebracht, die Bauelemente aufgesetzt und anschließend in einem IR-Reflowofen unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Die Paste ergibt eine sehr gute Benetzung an den Bauteilanschlüssen. Da die Pastenrückstände kaum ionogenen Charakter besitzen, bei einer Messung im Ionographen liegen die ionischen Verunreinigungen unter dem Grenzwert von 3.1 µg NaCl/cm², tritt auch bei einer anschließenden Lagerung im Feuchteklima (DIN 32513, 40° C, 92% r. Feuchte) keine Korrosion der Lötstellen auf.

In beiden Fällen kann bei Verwendung der erfindungsgemäßen Weichlotpaste für Schutzgaslötprozesse, insbesondere bei Lötungen unter Stickstoff mit sehr geringen Restsauerstoffgehalten, auf die stark umweltschädlichen Reinigungsmedien, wie Chlor- oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe, gänzlich verzichtet werden.

Patentansprüche

1. Weichlotpaste zum Löten von elektronischen Bauteilen und Schaltungen unter Schutzgas, insbesondere unter Stickstoff mit niedrigen Restsauerstoffgehalten, bestehend aus einem Weichlotpulver, einem organischen Harz, einem Flußmittel und einem Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Harz ein synthetisches Kohlenwasserstoffharz mit einer Säurezahl (SZ) von kleiner 50 mg KOH/g ist und einen Erweichungspunkt zwischen 50 und 150° C aufweist.

2. Lotpaste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Harz ein gesättigtes aliphatisches Kohlenwasserstoffharz ist.

3. Verfahren zum Löten von elektronischen Schaltungen unter Schutzgas, insbesondere Stickstoff mit niedrigen Restsauerstoffgehalten, unter Verwendung einer Lotpaste gemäß Anspruch 1—2.